



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 36 28 572.2
22 Anmeldetag: 22. 8. 86
43 Offenlegungstag: 3. 3. 88

Behördenregister

DE 3628572 A1

71 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE

72 Erfinder:
Esper, Friedrich-Joseph, Dr.; Kraft, Wolfgang,
Dipl.-Ing. Dr., 7250 Leonberg, DE

64 Heizbare Lambdasonde

Es wird eine heizbare Lambdasonde in Form eines einseitig geschlossenen Rohres vorgeschlagen, bei dem die Kuppe aus einem elektrisch leitenden Keramikmaterial besteht und eine Platinelektrode trägt, während das übrige, angesinterte Rohrteil aus einem elektrisch isolierenden Material besteht und einen Heizleiter trägt. Zur Angleichung der Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien besteht die Kuppe aus 80 bis 90 Masse-% ZrO_2 und 10 bis 20 Masse-% Al_2O_3 und der übrige Rohrteil aus 15 bis 25 Masse-% ZrO_2 und 75 bis 85 Masse-% Al_2O_3 . Ein Herstellverfahren für eine solche heizbare Lambdasonde wird angegeben.

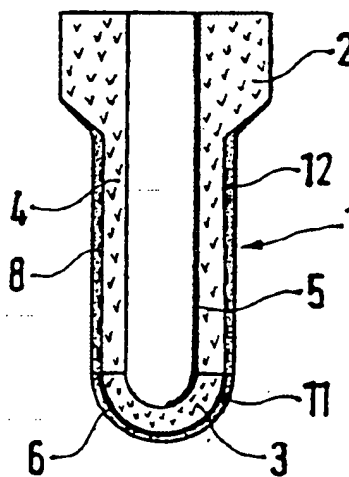


FIG. 1

DE 3628572 A1

Patentansprüche

1. Heizbare Lambdasonde in Form eines einseitig geschlossenen Rohres (Fingersonde), mit einer dem zu messenden Gas ausgesetzten ersten Elektrode auf der Außenseite und einer einem Vergleichsgas ausgesetzten zweiten Elektrode im Innern des Rohres, wobei das Rohr an seiner Kuppe aus einem anderen Keramikmaterial besteht als der übrige Rohrteil und beide Teile miteinander versintert sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppe (3) aus einem elektrisch leitenden Keramikmaterial besteht, an das als übriges Rohrteil (4) eines angesintert ist, das aus einem elektrisch isolierenden Material besteht.
2. Lambdasonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppe (3) aus 80 bis 90 Masse-% eines stabilisierten ZrO_2 und 10 bis 20 Masse-% Al_2O_3 und der übrige Rohrteil (4) aus 15 bis 25 Masse-% eines stabilisierten ZrO_2 und 75 bis 85 Masse-% Al_2O_3 (Isolatormasse) besteht.
3. Lambdasonde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppe (3) eine Platin- oder eine Platin-Cermet-Schicht (6) trägt, während auf dem übrigen Rohr (4) eine Heizwicklung (8) mit Anschlußleiterbahnen (9) und (10) sowie eine Anschluß-Leiterbahn (7) für die Platinschicht (6) der Kuppe (3) aufgebracht sind.
4. Lambdasonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Zirkondioxid ein mit ca. 8 Mol-% Y_2O_3 oder Yb_2O_3 vollstabilisiertes oder ein mit 4 bis 5 Mol-% Y_2O_3 oder Yb_2O_3 teilstabilisiertes ZrO_2 ist.
5. Lambdasonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Kuppe (3) und übrigem Rohrteil (4) ein drittes Rohrteil vorhanden ist, das aus 30 bis 40 Masse-% ZrO_2 und 60 bis 70 Masse-% Al_2O_3 besteht.
6. Verfahren zur Herstellung einer Lambdasonde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in ein Preßwerkzeug mit der Kontur eines einseitig geschlossenen Rohres zunächst zur Ausfüllung der Kuppe (3) eine Pulvermischung aus 80 bis 90 Masse-% ZrO_2 und 10 bis 20 Masse-% Al_2O_3 und darauf eine Pulvermischung aus 15 bis 25 Masse-% ZrO_2 und 75 bis 85 Masse-% Al_2O_3 (Isolatormasse) eingefüllt, gepreßt, bei 1000 bis 1100°C vorgesintert und anschließend geschliffen wird, daß dann die Kuppe (3) mit einer Platin- oder einer Platin-Cermet-Schicht (6) beschichtet wird und auf den übrigen Rohrteil (4) eine Platin-Leiterbahn (7) als Anschluß für die Platinschicht (6) auf der Kuppe (3) sowie ein Heizleiter (8) aus 60 Vol.-% Pt und 40 Vol.-% Isolatormasse und die aus gleichem Material bestehenden Anschlußleiterbahnen 9 und 10 aufgebracht werden, daß im Innern des Rohres eine Leiterbahn (5) aus Platin oder Platin-Cermet eingebracht wird, daß auf die äußere Oberfläche des Rohres im Bereich der Platinschicht (6) ein Keramikschricker mit einem Porenbildner zur Bildung einer porösen Deckschicht (11) und auf dem übrigen Teil ein Keramikschricker zur Bildung einer dichten Deckschicht (12) aufgebracht und das Ganze bei 1450 bis 1550°C 4 bis 8 Stunden gesintert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppe (3) mit einer Mischung aus 60 Vol.-% Pt und 40 Vol.-% Y_2O_3 -stabilisiertem

ZrO_2 beschichtet wird und daß die Keramikschricker als Feststoff Al_2O_3 enthalten und in einer solchen Dicke aufgebracht werden, daß Deckschichten von 15 bis 30 µm entstehen.

8. Verfahren zur Herstellung einer Lambdasonde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in ein Preßwerkzeug mit der Kontur eines einseitig geschlossenen Rohres zunächst zur Ausfüllung der Kuppe (3) eine Pulvermischung aus 80 bis 90 Masse-% ZrO_2 und 10 bis 20 Masse-% Al_2O_3 und darauf eine Pulvermischung aus 15 bis 25 Masse-% ZrO_2 und 75 bis 85 Masse-% Al_2O_3 eingefüllt, gepreßt und bei 1000 bis 1100°C vorgesintert und anschließend geschliffen wird, daß dann die Kuppe (3) mit einer Platin- oder mit einer Platin-Cermet-Schicht (6) beschichtet wird und auf den übrigen Rohrteil (4) eine Platin-Leiterbahn (7) als Anschluß für die Platinschicht (6) auf der Kuppe (3) sowie ein Heizleiter (8) aus 60 Vol.-% Pt und 40 Vol.-% Isolatormasse und die aus gleichem Material bestehenden Anschlußleiterbahnen (9) und (10) und darüber ein Keramikschricker zur Bildung der Deckschicht (12) aufgebracht werden, daß im Innern des Rohres eine Leiterbahn (5) aus Platin oder Platin-Cermet eingebracht wird, daß das Ganze bei 1450 bis 1550°C 4 bis 8 Stunden gesintert und anschließend über der Platinschicht (6) eine poröse Deckschicht (11) aus einem keramischen Material durch Plasmaspritzen in einer Dicke von 15 bis 30 µm aufgebracht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Deckschichten (11) und (12) aus Al_2O_3 oder Mg-Al-Spinell aufgebracht werden, wobei die Deckschicht (12) beim Aufbringen noch einen Porenbildner enthält.

10. Verfahren zur Herstellung einer Lambdasonde nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Merkmale des Anspruchs 6 mit der Maßgabe, daß nach der Pulvermischung für die Kuppe, bestehend aus 80 bis 90 Masse-% ZrO_2 und 10 bis 20 Masse-% Al_2O_3 , und vor der Pulvermischung aus 15 bis 25 Masse-% ZrO_2 und 75 bis 85 Masse-% Al_2O_3 eine Pulvermischung aus 30 bis 40 Masse-% ZrO_2 und 60 bis 70 Masse-% Al_2O_3 zum besseren Ausgleich der Wärmeausdehnungskoeffizienten eingebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch die Merkmale des Anspruchs 7.

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einer Lambdasonde nach der Gattung des Hauptanspruchs. Es sind bereits heizbare Lambdasonden in Form einseitig geschlossener Rohre, sogenannte Fingersonden, bekannt, bei denen sich im Inneren des Rohres ein Heizstab befindet. Durch die Tatsache, daß der Heizstab im allgemeinen keinen unmittelbaren Kontakt mit dem Festelektrolyten der Sonde hat, ist der Wärmeübergang von dem Heizer auf den Festelektrolyten verhältnismäßig schlecht. Es wäre daher besser, eine Heizung direkt auf den Festelektrolyten aufzubringen, doch scheitert dies daran, daß sich der Festelektrolyt infolge seiner elektrischen Leitfähigkeit nur bedingt als Unterlage für einen Heizleiter eignet.

Aus der DE-OS 27 00 807 ist ein Festelektrolytrohr

für einen Meßfühler zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Abgasen bekannt, das aus zwei verschiedenen, zusammengesinterten ZrO_2 -Werkstoffen besteht, indem die Kuppe aus mit Yttriumoxid oder Ytterbiumoxid stabilisiertem Zirkondioxid und der restliche Teil des Rohres aus mit Calciumoxid stabilisiertem Zirkondioxid besteht. Dieses Festelektrolytrohr weist daher über seine ganze Länge eine elektrische Leitfähigkeit auf, so daß auch dieses nicht als Unterlage für einen Heizleiter geeignet ist.

Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße-Lambdasonde mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat gegenüber solchen mit einem Heizstab im Inneren des Rohres den Vorteil, daß durch das Vorhandensein des Heizleiters unmittelbar auf der Außenseite des Rohrs dieses direkt geheizt wird, wobei infolge der Tatsache, daß das Rohr dort, wo der Heizleiter aufgebracht ist, einen Isolator darstellt, keine elektrische Störung des λ -Sonden-Signals verursacht wird. Entscheidend für den Gebrauch derartiger Lambdasonden unter den Bedingungen starker Temperaturwechsel war die Tatsache, daß man mindestens zwei verschiedene Keramikmaterialien verwendet, von denen eines eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist und die andere praktisch Isolatoren darstellen, die aber gleichzeitig in ihren Wärmeausdehnungskoeffizienten so dicht beieinander liegen, daß bei raschen Temperaturwechseln keine Risse oder Brüche an den Grenzflächen zwischen den verschiedenen Materialien auftreten. Dies wird dadurch erreicht, daß die Kuppe aus einem Material hergestellt wird, das aus 80 bis 90 Masse-% ZrO_2 und 10 bis 20 Masse-% Al_2O_3 besteht und der übrige Rohrteil aus einem Material aus 15 bis 25 Masse-% ZrO_2 und 75 bis 85 Masse-% Al_2O_3 . Der thermische Ausdehnungskoeffizient für den Temperaturbereich 20 bis $800^\circ C$ liegt für das ZrO_2 -reiche Material bei etwa $10,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und für das Al_2O_3 -reiche Material bei etwa $9,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Zeigen sich im Gebrauch einer derartigen Lambdasonde infolge extremer Temperaturwechselbedingungen Schwierigkeiten bezüglich Rissen und Brüchen an den Grenzflächen, so ist es möglich, zwischen den beiden genannten Massen eine dritte Masse vorzusehen, die aus 30 bis 40 Masse-% ZrO_2 und 60 bis 70 Masse-% Al_2O_3 besteht und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $9,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ hat. Es sei noch angefügt, daß das Zirkondioxid in Form von teilstabilisiertem oder vollstabilisiertem ZrO_2 eingesetzt werden kann, wobei als Stabilisierungsoxide vorzugsweise Y_2O_3 und Yb_2O_3 in Betracht kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 6 hat den Vorteil, daß das zusammengesetzte Rohr der Lambdasonde in einem Arbeitsgang hergestellt werden kann, obwohl er aus mindestens zwei unterschiedlichen keramischen Massen besteht. Gegenüber dem Fertigungsverfahren der unbeheizten Lambdasonde ist der Mehraufwand vergleichsweise gering. Anstelle eines Pulvergranulates müssen deren zwei bzw. drei in das Preßwerkzeug eingefüllt werden, und auf den Isolator teil muß eine Heizwicklung aufgedruckt werden. Vom Kostengesichtspunkt her ist eine Einsparung möglich, da der Anteil an stabilisiertem ZrO_2 merklich kleiner ist. — Über der Elektrode wird eine poröse Deckschicht angebracht, die entweder vor dem Sintern als Keramikschlicker aufgebracht werden kann oder aber nach dem Sintern durch

Plasmaspritzen aufgebracht wird, wobei diese Schicht vorzugsweise als Aluminiumoxid oder Magnesiumspinnell besteht. Die Heizleiterbahnen und Leiterbahnen werden mit einer dichten Deckschicht versehen, die vor dem Sintern als Keramikschlicker aufgebracht werden kann.

Zeichnung

10 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Lambdasonde und

15 Fig. 2 eine Draufsicht auf dieselbe.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Die Lambdasonde besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohr 1 und trägt an ihrem offenen Ende einen Bund 2. Die Kuppe 3 besteht aus einem Keramikmaterial aus 85 Masse-% ZrO_2 , das mit 8 Mol-% Y_2O_3 vollstabilisiert ist, und 15 Masse-% Al_2O_3 , während der restliche Körper 4 der Lambdasonde 1 aus einem Keramikmaterial aus 20 Masse-% desselben vollstabilisierten ZrO_2 und 80 Masse-% Al_2O_3 (Isolatormasse) besteht. Im Inneren des Rohres ist eine Innenelektrode 5 aus Platin in Form einer Leiterbahn eingebracht, die bis zu der Kuppe 3 reicht. Auf der äußeren Oberfläche der Kuppe 3 befindet sich eine Elektrode 6, die aus einem Cermet aus 60 Vol.-% Platin und 40 Vol.-% mit Y_2O_3 vollstabilisiertem ZrO_2 besteht. Zum Anschluß dieser Elektrode ist eine Leiterbahn 7 aus dem gleichen Material auf den Bund 2 gezogen. Auf dem Teil 4 der Lambdasonde, dem elektrisch isolierenden Teil, sind Heizleiterbahnen 8 aufgedruckt, die aus einem Cermet aus 60 Vol.-% Platin und 40 Vol.-% der obengenannten Isolatormasse bestehen. Leiterbahnen 9 und 10 zum elektrischen Anschluß des Heizleiters sind ebenfalls bis auf den Bund gezogen und bestehen aus dem gleichen Material wie die Leiterbahn 8. Schließlich ist die Elektrode 6 noch mit einer nur in Fig. 1 dargestellten porösen Schutzschicht 11 und die Heizleiterbahnen 8 und die Leiterbahnen 7, 9 und 10 mit einer dichten Schutzschicht 12 überzogen.

Zur Herstellung einer solchen Lambdasonde wird in ein Preßwerkzeug mit der Kontur eines einseitig geschlossenen Rohres zunächst zur Ausfüllung der Kuppe eine Pulvermischung aus 85 Masse-% vollstabilisiertem ZrO_2 und 15 Masse-% Al_2O_3 und darauf eine Pulvermischung aus 20 Masse-% ZrO_2 und 80 Masse-% Al_2O_3 (Isolatormasse) eingefüllt. Das Ganze wird dann gepreßt und bei einer Temperatur von $1050^\circ C$ vorgesintert und anschließend geschliffen. Nach dem Schleifen wird die äußere Oberfläche der Kuppe 3 zur Bildung der Elektrode 6 sowie der Leiterbahn 7 mit dem beschriebenen Cermet bedruckt. Schließlich werden auf das Rohrteil 4 die Leiterbahnen 9 und 10 gleichzeitig mit dem Heizleiter 8 aus 60 Vol.-% Platin und 40 Vol.-% Isolatormasse aufgedruckt. Für das Aufdrucken werden die angegebenen Cermet-Zusammensetzungen in Form von druckfähigen Pasten verwendet. Im Inneren des Rohres wird die Leiterbahn 5, die aus dem gleichen Material besteht wie die Elektrode 6, eingebracht, auf die äußere Oberfläche des Rohres im Bereich der Elektrode 6 ein Keramikschlicker, der als Feststoff Aluminiumoxid und einen Porenbildner enthält, zur Bildung der porösen Deckschicht 11 und auf der restlichen Oberflä-

che ein Keramikschlicker ohne Porenbildner zur Bildung der dichten Deckschicht 12 aufgebracht und das Ganze dann bei 1530°C 6 Stunden gesintert. — Alternativ zu dem beschriebenen Verfahren kann die poröse Deckschicht 11 auch nach dem Sintern aufgebracht werden, wozu sich dann insbesondere das Plasmaspritzverfahren eignet.

Sollte die Lambdasonde beim Gebrauch extremen Temperaturwechselbedingungen unterworfen sein, so kann es zur besseren Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten notwendig sein, den Rohrteil 4 nicht aus einem einzigen Material herzustellen, sondern im Anschluß an die Kuppe zunächst ein Material aus 35 Masse-% vollstabilisiertem ZrO_2 und 65 Masse-% Al_2O_3 einzubringen und dann erst das oben für diesen Rohrteil beschriebene Material darüberzuschichten.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Möglichkeit des Zusammensinterns eines elektrisch leitfähigen keramischen Materials und eines elektrisch isolierenden keramischen Materials infolge der fast gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und sehr ähnlicher Sintercharakteristiken der verwendeten Materialien eine heizbare Lambdasonde hergestellt werden kann, die in der Herstellung recht einfach ist und weder beim Sintern noch im späteren Gebrauch bei den auftretenden Temperaturwechseln Risse oder Brüche aufweist.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

3628572

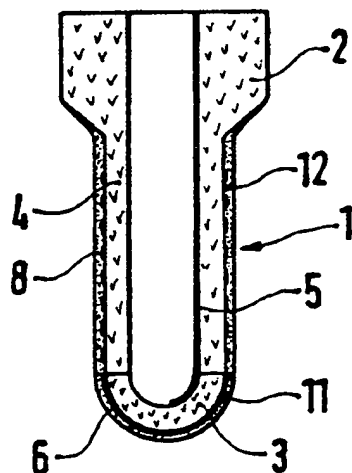


FIG. 1

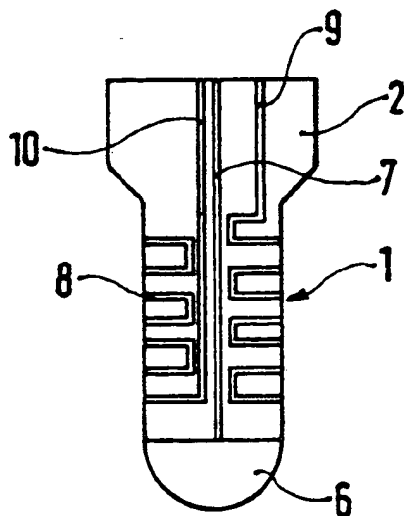


FIG. 2

ORIGINAL INSPECTED